

Patent No. 3371423

Accordingly, the main purpose of the present invention is to provide a heat resistant alloy wire which is most suitable for a spring material at a high temperature region (600°C or more and 700°C or less), too, by carrying out the grain size control of γ -phase being the base ingot of a heat resistant alloy which is Ni-base or Ni-Co-base and the precipitation control of γ' -phase [$\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})$], and superior in the settling resistant property at high temperature.

Disclosure of the Invention

The heat resistant alloy wire of the present invention is a heat resistant alloy wire containing 0.01 to 0.40% by weight of C, 5.0 to 25.0% by weight of Cr and 0.2 to 8.0% by weight of Al, and containing at least one selected from 1.0 to 18.0% by weight of Mo, 0.5 to 15.0% by weight of W, 0.5 to 5.0% by weight of Nb, 1.0 to 10.0% by weight of Ta, 0.1 to 5.0% by weight of Ti and 0.001 to 0.05% by weight of B, further containing at least one selected from 3.0 to 20.0% by weight of Fe and 1.0 to 30.0% by weight of Co, and mainly comprising Ni and inevitable impurities as the residual part, in which the tensile strength is 1400 N/mm^2 or more and less than 1800 N/mm^2 , the average crystal grain size at cross section is $5 \mu\text{m}$ or more and less than $50 \mu\text{m}$, and the aspect ratio (length/breadth) of crystal grains at longitudinal section is 1.2 to 10.

Since the alloy wire of the present invention is mainly used as a

material for a spring, coiling is required to be carried out after wire drawing processing. It is necessary that the tensile strength is 1400 N/mm² or more and less than 1800 N/mm² considering the tensile strength required for processing at this time and the dangerous property of wire break at the processing.

Further, when the aspect ratio of crystal grains at longitudinal section is less than 1.2 or exceeds 10, the adequate settling resistant property at high temperature cannot be obtained.

Furthermore, it is desirable for improving heat resistant property that the average crystal grain size at cross section of the alloy wire before the coiling is 10 μm or more. Since slip is generated at crystal grain boundary, it is set for reducing the crystal grain boundary. When the average crystal grain size at cross section is 50 μm or more, the tensile strength at room temperature which is necessary for the coiling is not obtained, therefore it is set at less than 50 μm. Hereat, the average crystal grain size at cross section corresponds to the fore-mentioned γ-phase.

It is effective to make the solution treatment temperature high for the above-mentioned crystal grain size control. Specifically, a specified crystal grain size can be easily obtained in a short time by carrying out the solution treatment at 1100°C or more and less than 1200°C. Further, when the solution treatment is carried out at 1000°C or more and less than 1100°C, an alloy wire excellent in the settling resistant property at high temperature can be also obtained by setting the section reduction rate after wire drawing processing at 5%

to 60% and preferably 10% to 20%.

The alloy wire of the present invention is a γ' -precipitation strengthening type heat resistant alloy wire. After carrying out the coiling to the alloy wire of the present invention to which the above-mentioned crystal grain size control has been carried out, a requisite high heat resistant property is obtained by selecting and carrying out the appropriate time effective treatment for one hour or more and less than 24 hours at 600°C or more and less than 900°C. The γ' -phase can be detected by X-ray diffraction.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3371423号

(P3371423)

(45) 発行日 平成15年 1 月27日 (2003. 1. 27)

(24) 登録日 平成14年11月22日 (2002. 11. 22)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 2 2 C 19/05

C 2 2 C 19/05

Z

請求項の数 3 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-596188(P2000-596188)

(86) (22) 出願日 平成12年 1 月24日 (2000. 1. 24)

(86) 国際出願番号 P C T / J P 0 0 / 0 0 3 2 9

(87) 国際公開番号 W O 0 0 / 0 4 4 9 5 0

(87) 国際公開日 平成12年 8 月 3 日 (2000. 8. 3)

審査請求日 平成12年10月30日 (2000. 10. 30)

(31) 優先権主張番号 特願平11-20743

(32) 優先日 平成11年 1 月28日 (1999. 1. 28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番33号

(72) 発明者 泉田 寛

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住

友電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 河部 望

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住

友電気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 松本 断

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住

友電気工業株式会社伊丹製作所内

(74) 代理人 100100147

弁理士 山野 宏 (外 2 名)

審査官 小柳 健悟

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱合金線

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重量%でC: 0.01~0.40, Cr: 5.0~25.0, Al: 0.2~8.0を含有し、かつMo: 1.0~18.0, W: 0.5~15.0, Nb: 0.5~5.0, Ta: 1.0~10.0, Ti: 0.1~5.0およびB: 0.001~0.05から選択された少なくとも 1 種を含有し、さらにFe: 3.0~20.0およびCo: 1.0~30.0から選択された少なくとも 1 種を含有し、残部がNiおよび不可避不純物からなる耐熱合金線であって、引張強さが1400N/mm² 以上1800N/mm² 未満であり、横断面の平均結晶粒径が5μm以上50μm未満であり、縦断面の結晶粒のアスペクト比(長径/短径比)が1.2~10であることを特徴とする耐熱合金線。

【請求項 2】 合金線横断面の平均結晶粒径が10μm以

2

上50μm未満であることを特徴とする請求項 1 記載の耐熱合金線。

【請求項 3】 用途がばね用であることを特徴とする請求項 1 記載の耐熱合金線。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、エンジン部品、原子力発電用部品、タービン部品等の耐熱性が要求される部品、主にばねの素材として使用されるγ相(オーステナイト)金属組織を有するNi基もしくはNi-Co基耐熱合金線に関するものである。

背景技術

自動車エンジンの排気系に用いられるばね部品素材として、常温から350℃の使用温度域では従来耐熱鋼として使用されてきたSUS304, SUS316, SUS631I1などのオ

ーステナイト系ステンレスが用いられている。また、400℃を越える温度域に使用される部品素材としてNi基耐熱合金であるInconel X 750, Inconel 718 (商標)などが用いられている。

近年、環境問題対策として自動車の排ガス規制への要求の高まりから、エンジンおよび触媒の高効率化のために排気系温度が上昇する傾向にある。このため使用温度域が600℃程度であったばね部品においても650℃近くまで上昇し、Ni基耐熱合金であるInconel X 750, Inconel 718などを用いても、耐熱特性、特に耐熱ばねに必要な高温耐へたり性において不十分となる場合がある。

この場合、より高温において使用可能な合金として、Waspaloy, Udmet 700 (商標)などのNi-Co基耐熱合金が考えられるが、必ずしも高温耐へたり性において優れる性質が得られるとは限らない。

上記のNi基合金およびNi-Co基合金は、いずれも γ' 相 (Ni₃Al を基本形とする析出相) を母相である γ 相 (オーステナイト相) に析出強化させた析出強化型合金であり、耐熱特性を向上させるためには、母相および γ' 相の組織制御が必要である。

特公昭48-7173号公報では、600℃以上での耐熱強度を得るためにMo, W, Al, Ti, Nb, Ta, Vといった添加元素の添加量および、その比率を限定している。また、特公昭54-6968号公報では高温強度、耐腐食性および耐脆性を得るために、Mo, Wの含有量やTi, Alの含有量および添加比率などを限定している。

但し、これらの発明では、主として析出相の制御を行うことのみで耐熱特性 (主に高温強度) の向上を図っており、耐熱ばねに必要な600℃以上の高温での耐へたり性の向上を図ったものはない。耐熱ばね用合金線は溶解鑄造後、圧延、鍛造、溶体化熱処理、伸線、ばね加工、時効熱処理を行うものであって、その際に行われる母相 γ 相の集合組織の形成、結晶粒径の変化も製品の耐熱特性に大きく影響を及ぼす。

従って、本発明の主目的は、Ni基もしくはNi-Co基である耐熱合金の基地である γ 相の粒径制御と γ' 相 [Ni, (Al, Ti, Nb, Ta)] の析出制御を行うことによって、高温域 (600℃以上700℃以下) においてもばね材に最適な高温耐へたり性に優れる耐熱合金線を提供することにある。

発明の開示

本発明の耐熱合金線は、重量%でC: 0.01~0.40, Cr: 5.0~25.0, Al: 0.2~8.0を含有し、かつMo: 1.0~18.0, W: 0.5~15.0, Nb: 0.5~5.0, Ta: 1.0~10.0, Ti: 0.1~5.0およびB: 0.001~0.05から選択された少なくとも1種を含有し、さらにFe: 3.0~20.0およびCo: 1.0~30.0から選択された少なくとも1種を含有し、残部が主にNiおよび不可避不純物からなる耐熱合金線であって、引張強さが1400N/mm²以上1800N/mm²未満であり、横断面の平均結晶粒径が5 μ m以上50 μ m未満であり、

縦断面の結晶粒のアスペクト比 (長径/短径比) が1.2~10であることを特徴とする。

本発明の合金線は、主にばね用材料として用いられるため、線引き加工後にばね加工 (コイルリング) を行う必要がある。このとき加工に必要な引張強さと加工時の断線の危険性を考慮し、引張強さが1400N/mm²以上1800N/mm²未満であることが必要である。

また、縦断面の結晶粒のアスペクト比が1.2未満や10を超えては高温における十分な耐へたり性を得ることができない。

さらに耐熱特性を向上させるためには、ばね加工前の合金線横断面の平均結晶粒径は10 μ m以上が望ましい。結晶粒界で滑りが発生するので、結晶粒界を減少させるためである。断面平均結晶粒径が50 μ m以上となると、ばね加工に必要な室温での引張強さが得られないため50 μ m未満とした。ここにおいて、横断面平均結晶粒径は、前記した γ 相に相当する。

上記結晶粒径制御には、溶体化処理温度を高温化させることが効果的であり、具体的には1100℃以上1200℃未満で溶体化処理を行うことで短時間で容易に規定の結晶粒径を得ることができる。また、1000℃以上1100℃未満で溶体化処理を行う場合も、線引き加工後の断面減少率を5%~60%、好ましくは10%~20%にすることで高温耐へたり性に優れる合金線を得ることができる。

本発明の合金線は γ' 析出強化型耐熱合金線であり、上記結晶粒径制御を施した本発明の合金線にはばね加工を行った後、600℃以上900℃未満で、1時間以上24時間未満、適切な時効処理を選択し、実施することで必要な高い耐熱特性が得られる。 γ' 相はX線回折により検出することが出来る。

以下に本発明における構成元素の選定および成分範囲を限定する理由を述べる。

Cは合金中のCrなどと結合し炭化物を形成することで高温強度を高める。このとき多量に含有するとき靱性および耐食性の低下が起こる。そこで有効な含有量としてC: 0.01~0.40wt%とした。

Crは耐熱特性、耐酸化性を得るために有効な元素である。そこで本発明合金線の高元素成分からNi当量、Cr当量を算出し、 γ 相 (オーステナイト) の相安定性を考慮した上で、必要な耐熱特性を得るために5.0wt%以上、靱性劣化を考慮し25.0wt%以下とした。

Alは γ' 相 [Ni, (Al, Ti, Nb, Ta)] の主要な構成元素であるが、酸化物を形成しやすく溶解精錬時の脱酸剤としても使用される。但し、過度の添加は熱間加工性の劣化を生じやすい。そこで0.2~8.0wt%とした。

Mo, Wは γ 相 (オーステナイト) 中に固溶し、高温引張強さ、耐へたり性の向上に大きく寄与する。しかし、その一方でクリープ破断強さや延性を低下させる σ 相などのTCP相が形成しやすくなる。そこで耐へたり性向上に最低限必要な添加量と加工性の劣化を考慮してMo: 1.

0~18.0wt%, W: 0.5~15.0wt%とした。

本発明合金線は耐熱特性の向上を目的とし、 γ' すなわち [Ni, (Al, Ti, Nb, Ta)] の析出強化を行う。以下に、その構成元素の成分範囲を限定する理由を述べる。

Tiは γ' 相 [Ni, (Al, Ti, Nb, Ta)] を構成する主要な構成元素であるが、多量に添加すると η 相 [Ni, Ti:hcp構造] を粒界に過剰に析出し、耐熱特性を得るために必要な γ' 相 [Ni, (Al, Ti, Nb, Ta)] の析出を熱処理のみで制御することが不可能となる。有効な析出量を得るために0.1~5.0wt%とする必要がある。

Nbは過剰に添加すると Fe_2Nb (ラーバス) 相を析出する。このとき強度劣化が見込まれるため0.5~5.0wt%とした。

TaもNb同様フェライト生成元素であるため、多量に添加すると γ 相の安定性を失う。過剰な粒界析出を防ぐために1.0~10.0wt%とした。

Bについては強析出強化を行う上で、熱間加工性が低下することを防止し、且つ靱性の向上を目的としてB: 0.001~0.05wt%とした。

Co, FeはNiと固溶体を作る性質があり、 γ 相に濃縮し*

表1

発明材の化学成分、横断面平均結晶粒径、縦断面結晶粒アスペクト比

	C	Cr	Al	Mo	W	Nb	Ta	Ti	B	Fe	Co	Ni	溶体化温度 (℃)	断面減少率 (%)
実施例1	0.07	20.0	1.5	4.0				3.0	0.005		13.5	Bal.	1100	98.0
実施例2	0.04	19.0	0.5	3.1		5.0		0.9		18.5		Bal.	1100	98.0
実施例3	0.04	15.0	0.8			0.9		2.5		7.1		Bal.	1120	98.5
実施例4	0.07	18.0	2.5	3.0	1.5			5.0	0.008		15.0	Bal.	1120	99.0
実施例5	0.15	9.0	6.5	2.5	1.0		1.5	1.5	0.010		10.0	Bal.	1150	99.2
実施例6	0.05	18.0	1.5					4.0			15.0	Bal.	1150	97.2
実施例7	0.07	20.0	1.5	4.0				3.0	0.005		13.5	Bal.	1150	98.0
実施例8	0.04	19.0	0.5	3.1		5.0		0.9		18.5		Bal.	1150	98.0
実施例9	0.07	20.0	1.5	4.0				3.0	0.005		13.5	Bal.	1200	98.0
実施例10	0.04	19.0	0.5	3.1		5.0		0.9		18.5		Bal.	1250	98.0
比較例1	0.07	20.0	1.5	4.0				3.0	0.005		13.5	Bal.	1000	98.0
比較例2	0.04	19.0	0.5	3.1		5.0		0.9		18.5		Bal.	1000	98.0
比較例3	0.07	20.0	1.5	4.0				3.0	0.005		13.5	Bal.	1050	80.0
比較例4	0.04	19.0	0.5	3.1		5.0		0.9		18.5		Bal.	1050	80.0
比較例5	0.07	20.0	1.5	4.0				3.0	0.005		13.5	Bal.	1150	99.8
比較例6	0.04	19.0	0.5	3.1		5.0		0.9		18.5		Bal.	1150	99.8
比較例7	0.07	20.0	1.5								18.5	Bal.	1100	98.0
比較例8	0.04	19.0	0.5							18.5		Bal.	1100	98.0

各試験片の横断面の結晶粒径は、圧延条件、溶体化条件、線引き加工条件によって変化するが、主に溶体化処理時の温度によって制御を行った。具体的には比較的高温である溶体化温度1100℃以上で熱処理することによって、金属組織の再結晶の際、結晶粒の粗大化を促進させ

*で存在する。Feは合金の製造コストを下げる元素として重宝であるが、 γ' 相の析出量の低減効果やNb, Moとのラーバス相の形成の恐れがある。そこでFe: 3.0~20.0wt%とした。またCoは積層欠陥エネルギーを下げ、固溶体強化作用があり、粒界 γ' 相の固溶限温度を上げ、合金の耐熱温度を上昇させる効果や粒内 γ' の析出量増加や粒内 γ' 粒成長抑制効果などがある。そこで有効な含有量としてCo: 1.0~30.0%とした。

図面の簡単な説明

10 図1は、耐へたり性試験の説明図であり、符号1は試料である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態を説明する。表1に示す化学成分の鋼材を150kg真空溶解炉で溶解鑄造し、鍛造後熱間圧延で直径9.5mmの線材を作製した。その後、溶体化処理と線引き加工を繰り返し5.2mmで最終の溶体化処理し、最終的に断面減少率40%の線引き加工を行って線径4mmの試験片を作製した。表1に各試験片の横断面平均結晶粒径、縦断面結晶粒アスペクト比を示す。

ることが容易であることを利用し、実施例1~6、比較例3~8の粒径を得た。より粒径の大きいものは、溶体化温度を高く (例えば1250℃) 設定して作製した。縦断面での結晶粒アスペクト比は、線引き加工条件が一定のため、主に圧延による断面減少率 (80~99.9%) を適切なもの

に設定することによって得た。また、時効条件については、いずれの試料も750℃×8時間とした。

(試験例1)

上記各耐熱合金線の高温耐へたり性を評価した。用いたコイルばねは、線径4.0mm、平均コイル径22.0mm、有効巻き数4.5巻き、バネ自由長さ50.0mmであった。試験方法は、図1に示すように、試料1をコイルばね形状とした後、圧縮荷重を負荷し(負荷せん断応力は600MPa)、試験温度650℃において24hrs.保持する。そして、以下に示す方法により残留せん断ひずみを算出した。この残留せん断ひずみが小さいものほど高温耐へたり性が優れるばね材料である。表2に試験後*

*の残留せん断ひずみ量(%)を示す。

残留せん断歪み(%)は、 $8/\pi \times (P1 - P2) \times D / (G \times d^3) \times 100$ の計算式で求められる。P

1、P2はそれぞれ室温で測定される。

但し、線径:d(mm) 平均コイル径:D(mm)

P1(N): 応力600MPaに相当する荷重(650℃の試験前にP1をかけたときのコイルバネの変異をa(mm)

10 P2(N): 650℃の試験後に変異a(mm)まで押さえたときの荷重

G: 横弾性定数

表2

発明材の高温耐へたり性(残留せん断ひずみ)(600N/mm²負荷×24hrs.650℃)

	結晶粒径 (μm)	アスペクト比	引張強さ (N/mm ²)	残留せん断ひずみ (650℃)(%)
実施例1	7.2	1.56	1680	0.36
実施例2	7.3	1.57	1572	0.37
実施例3	6.9	3.45	1701	0.32
実施例4	7.5	4.21	1613	0.34
実施例5	7.1	8.23	1746	0.30
実施例6	7.2	8.40	1720	0.31
実施例7	15.1	1.56	1637	0.28
実施例8	17.3	1.57	1621	0.29
実施例9	25.3	1.58	1531	0.24
実施例10	44.5	1.56	1421	0.20
比較例1	3.2	1.58	1734	0.45
比較例2	2.4	1.56	1621	0.47
比較例3	7.1	1.02	1648	0.51
比較例4	6.8	1.01	1592	0.45
比較例5	7.5	12.0	1721	0.44
比較例6	6.8	12.5	1631	0.46
比較例7	7.4	1.60	1432	0.60
比較例8	7.7	1.58	1423	0.70

実施例1~6はいずれも残留せん断歪が小さく、高温耐へたり性に優れることがわかる。特に、合金線横断面の平均結晶粒径が10μm以上50μm未満の実施例7~10は格別残留せん断歪が小さく、平均結晶粒径を大きくすることでより高い高温耐へたり性が得られることがわかる。

これに対し、横断面の平均結晶粒径が小さい比較例1, 2や、縦断面結晶粒アスペクト比が小さすぎる比較例3, 4、同比が大きすぎる比較例5, 6は残留せん断歪が大きく高温耐へたり性が劣る。また、成分においてMo、W、N

40 b、Ta、TiおよびBの何れも含まない比較例7, 8は残留せん断歪が大きい上、引張り強さも低い。

(試験例2)

次に、実施例1, 2と同じ成分を持つ合金線について、圧延条件、溶体化条件、線引き加工時の断面減少率を変化させ、高温耐へたり性への影響度を調査した。各条件と調査結果を表3に示す。表3中の実施例11, 12, 13は実施例1と同じ成分、実施例14, 15, 16は実施例2と同じ成分である。

表 3

発明材の圧延温度、溶体化温度、線引き加工時の断面減少率、及び耐熱特性

	圧延温度 (°C)	溶体化温度 (°C)	断面減少 率(%)	結晶粒径 (μm)	γ/γ' 外 比	引張強さ (N/mm^2)	残留せん断ひずみ (650°C)(%)
実施例 11	1250	1050	80	6.1	1.56	1697	0.89
実施例 12	1150	1150	80	6.5	1.57	1657	0.34
実施例 13	1150	1050	20	6.3	1.58	1649	0.81
実施例 14	1250	1050	80	6.9	1.68	1688	0.38
実施例 15	1150	1150	80	7.1	1.54	1564	0.38
実施例 16	1150	1050	20	7.1	1.58	1549	0.31

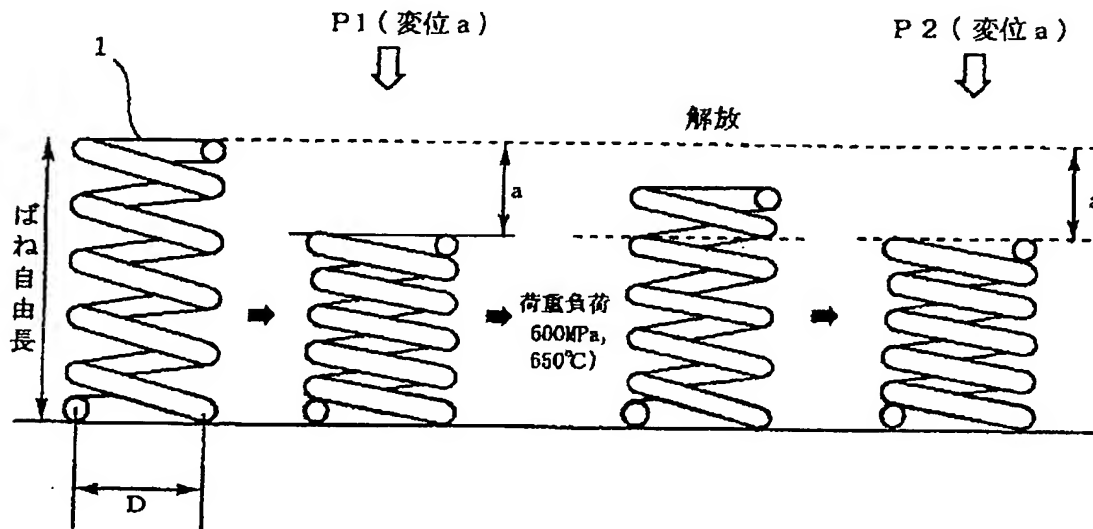
表3の残留せん断ひずみ量(%)から発明材はいずれも高い高温耐へたり性を有している。圧延温度または溶体化温度の高温化、断面減少率の低減は、それぞれ結晶粒制御(粗大化)の重要な影響因子であることから、設備的な制限がある場合、これらを的確に設定することで、本発明の高い高温耐へたり性を持つ合金線を作製することが可能である。具体的には高温での γ 相(オーステナイト)の相安定性が低い場合、すなわち圧延温度や溶体化温度を1100°C以上の高い温度に設定できないような場合に、線引き加工での断面減少率を5~60%、好ましくは10~20%に低減させることで、同様の高い高温耐へたり性を得ることが可能である。

産業上の利用可能性

以上のように、本発明の耐熱合金線はNi基もしくはNi*

*-Co基である耐熱合金の基地である γ 相の粒径制御と γ' 相[Ni₃(Al, Ti, Nb, Ta)]の析出制御を行うことによって、高温域(600°C以上700°C以下)においてもばね材に必要な高温耐へたり性に優れたものを提供することが可能である。更に、時効条件や溶体化条件、線引き加工時の断面減少率を限定することで、それ以上の高温耐へたり性を得ることも可能である。本発明の耐熱合金線は600°C~700°Cでの高温耐へたり性が優れることから、自動車排気系に用いられるフレキシブルジョイント部品であるボールジョイント、ブレード、三元触媒に用いられるニットメッシュ、排気マフラーの容量切替リターンバルブ用ばねなど、比較的使用温度域の高い部品に用いられる熱ばね材として適したものであり、工業的価値の高いものである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 山尾 憲人

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住
友電気工業株式会社伊丹製作所内

(56)参考文献 特開 平 4 - 131344 (J P , A)
特公 平 7 - 42560 (J P , B 2)

(72)発明者 村井 照幸

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住
友電気工業株式会社伊丹製作所内

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)
C22C 19/05